УДК 543.25

# ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.С. Буйновский*, Н.А. Колпакова**, С.А. Безрукова*

*Северский государственный технологический институт. E-mail: bas@ssti.ru
**Томский политехнический университет. E-mail: zvetoc@mail.ru

Представлены результаты исследований влияния биологически активных веществ (мочевина, белок, молочная и мочевая кислоты) на результат определения йодид-ионов потенциометрическим методом. Мешающее влияние органических веществ устраняется добавкой к анализируемой пробе 30 % раствора этанола. Содержание йодид-ионов в пробе оценивали методом двойных стандартных добавок. Правильность методики доказана на модельных растворах.

В настоящее время электрохимическим методам определения йодид-ионов в различных природных и биологических объектах уделяется большое внимание. Определение содержания йодид-ионов в биологических жидкостях стало возможным благодаря внедрению в практику метода прямого потенциометрического анализа с применением ионоселективных электродов (ИСЭ) [1–3]. Достоинствами метода являются: малая трудоемкость и продолжительность измерения; небольшое количество исследуемой жидкости; возможность определения содержания основных компонентов и микропримесей в объектах различного состава.

Анализ биологических объектов представляет трудную задачу, поскольку они имеют сложный состав и отличаются разнообразием. Содержание микроэлементов (йодид-ионов) в них крайне низкое, в то время как содержание макроэлементов и органических веществ колеблется в широких пределах и их влияние сильно сказывается на результатах определения микроэлементов.

Для устранения мешающего воздействия некоторых веществ непосредственно на сам метод анализа необходимо знать химию среды и определяемого иона.

Цель данной работы – исследовать влияние биологически активных веществ на результаты определения йодид-ионов методом прямой потенциометрии с использованием ИСЭ.

## Экспериментальная часть

В исследованиях использовался отечественный твердоконтактный электрод с поликристаллической мембраной (фирма «Вольта», г. Санкт-Петербург), селективный к йодид-ионам. Мембрана представляет собой поли ∉ ∠ лы труднорастворимых в воде солей $Ag_2S$–AgJ $Ag_2S$ = $6 \cdot 10^{-50}$). Присутствие сульфида серебра повышает прочностные характеристики мембраны и уменьшает ее растворимость [3]. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ–1М1.3. ЭДС гальванической цепи измеряли с помощью цифрового иономера И–130.2М. Время установления равновесного потенциала 3…5 мин. Йодид-ионы определяли в электрохимической ячейке

типа Ag, AgCl / KCl, 1M исследуемый раствор /$Ag_2S$ – AgJ /Ag.

В анализе применяли растворы KJ классификации ч.д.а. и государственные стандартные образцы (ГСО) с аттестованным значением концентрации йодид-ионов 1,0 мг/см$^3$. Растворы KJ хранили в посуде из темного стекла не более 30 суток, поскольку на свету KJ легко окисляется кислородом воздуха до элементного йода. Все потенциометрические измерения проводили при температуре 20…25 °С в стеклянной ячейке емкостью 50 мл. Ионоселективный электрод перед работой вымачивали в течение 10…20 мин в водных растворах KJ концентрацией $10^{-3}…10^{-2}$ моль/дм$^3$ или в дистиллированной воде.

### Результаты и их обсуждение

Основную трудность при работе с ИСЭ создают адсорбционные процессы, связанные с образованием труднорастворимой пленки органических веществ на поверхности мембраны, что приводит к нестабильности и невоспроизводимости значений потенциала электрода. Электрод становится изолированным от раствора плотной пленкой биологически активных веществ, которую можно удалить чисткой с помощью сильных окислителей, органических растворителей, либо механической или ультразвуковой обработкой [4].

В состав большинства биологических жидкостей входят: мочевина, мочевая и молочная кислоты, белок, которые, взаимодействуя с поверхностью мембраны электрода, могут изменять ее свойства, а также маскировать аналитический сигнал определяемого компонента [2, 4].

Нами проведены исследования по влиянию органических соединений на крутизну электродной характеристики и точность измерения аналитического сигнала йодид-ионов. Для этого были приготовлены модельные растворы йодид-ионов с добавкой соответствующего органического соединения (мочевина, мочевая и молочная кислоты, белок). Количество вводимого органического соединения соответствовало той величине, которая содержится в реальной пробе (урине) [5].

Зависимость потенциала ИСЭ от концентрации йодид-ионов в растворах с добавкой мочевой и молочной кислот, мочевины и белка представлены на рис. 1, а–г.

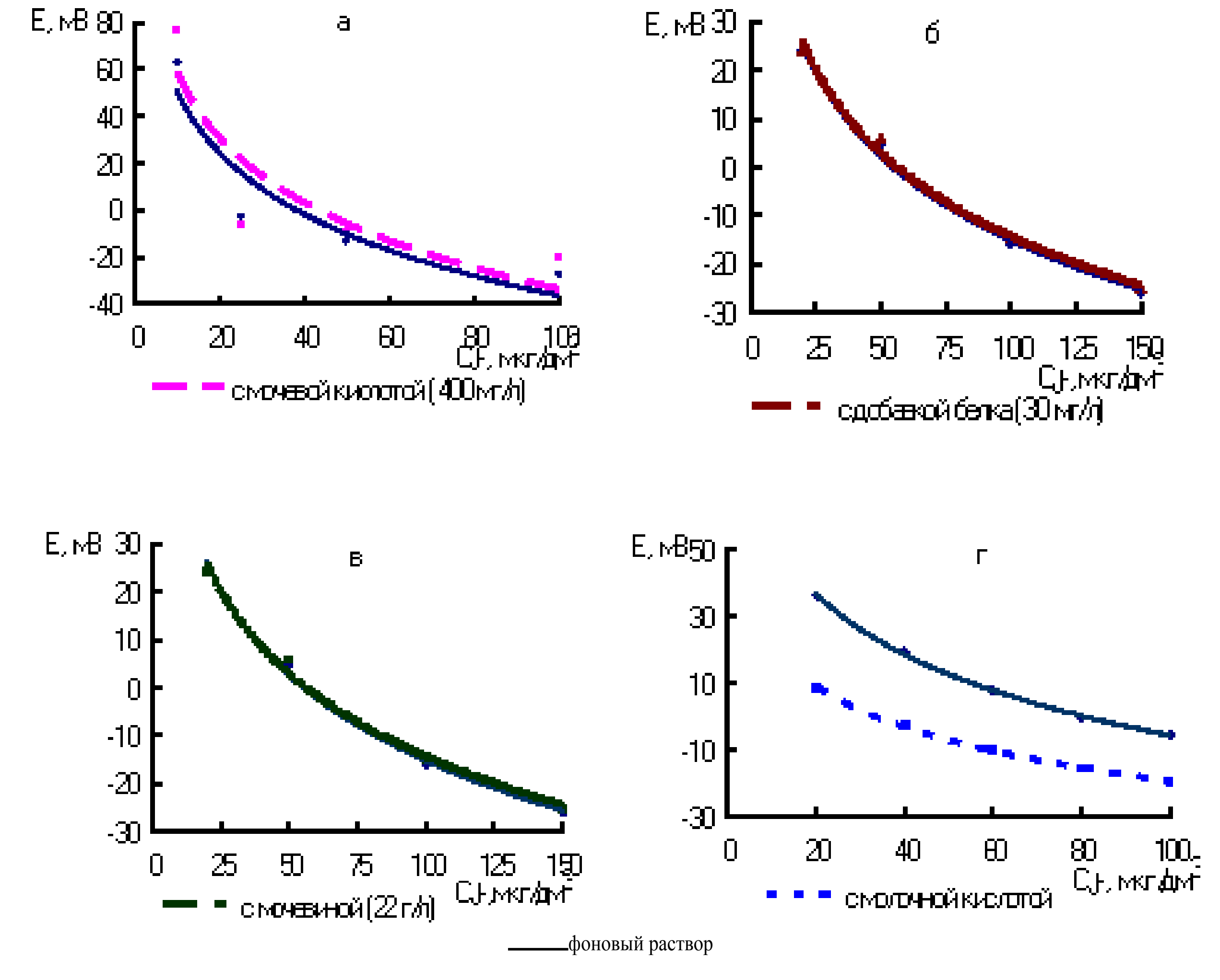
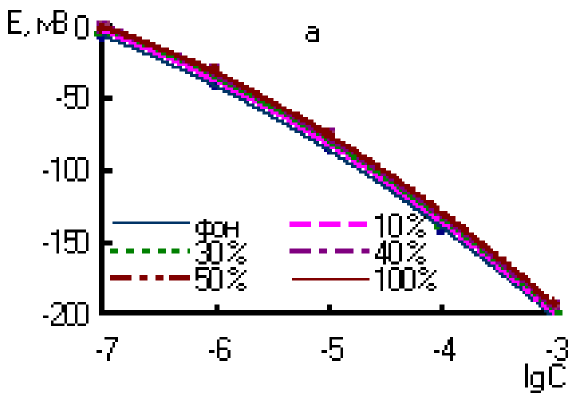



Рис. 1. Зависимость $E_{ИСЭ}$ от концентрации йодид-ионов в присутствии биологически активных веществ: а) мочевой кислоты (400 мг/л); б) белка (30 мг/л); в) мочевины (22 г/л); г) молочной кислоты



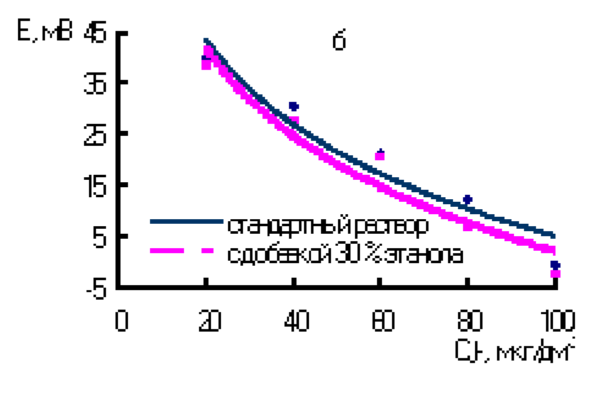




Рис. 2. Калибровочная характеристика ИСЭ в зависимости от концентрации этанола

Из рис. 1 видно, что присутствие в растворе белка, мочевины и мочевой кислоты не изменяет крутизну электродной характеристики и не снижает чувствительность электрода.

При добавке в стандартный раствор молочной кислоты чувствительность ИСЭ уменьшается; калибровочная кривая смещается в область более отрицательных потенциалов. Аналитический сигнал в присутствии молочной кислоты имеет завышенное значение.

Также следует заметить, что при проведении серии экспериментов не было получено воспроизводимых результатов, поскольку поверхность мембраны индикаторного электрода пассивируется, а значения потенциала становятся нестабильными.

Поэтому все известные методы определения йодид-ионов в биологических жидкостях и природных объектах предполагают проводить предварительную обработку проб (“мокрая минерализация” различными окислителями, озонирование, фотохимическая обработка, озоление с добавками и др.) с целью удаления мешающих определению органических веществ [7].

Однако стадия предварительного отделения в любом случае делает методику анализа более сложной и продолжительной и, таким образом, сводит на нет одно из основных практических достоинств анализа с использованием ИСЭ – простоту и экспрессность.

Для снижения адсорбционных процессов на электроде предложено добавлять в анализируемый раствор органический растворитель. В этой связи нами исследована возможность использования ИСЭ в спиртовых средах для определения концентрации йодид-ионов.

Из литературных данных [6] известно, что метиловый, этиловый, н-пропиловый и изопропиловый спирты устраняют нежелательный адсорбционный эффект. При этом только метиловый и этиловый спирты не изменяют крутизну электродной характеристики. Из-за опасности работы с метиловым спиртом нами предложено использовать добавку этанола к анализируемому раствору.

В частности, при определении йодид-ионов с помощью ионоселективного электрода можно использовать спиртовые растворы с содержанием этанола от 10 до 90 об. % [6]. В этих пределах калибровочная характеристика ИСЭ практически не изменяется.

Нами проведены исследования по выбору оптимальной концентрации органического растворителя, вводимого в анализируемую пробу непосредственно перед анализом. Построена зависимость потенциала индикаторного электрода от концентрации йодид-ионов в водных растворах при различной концентрации органического растворителя (рис. 2, а и 2, б).

Как следует из рис. 2, линейность калибровочной кривой и угловой коэффициент во всех водно-спиртовых смесях сохраняются также, как и в водном растворе во всем диапазоне концентраций.

Выбор оптимальной концентрации этилового спирта осуществляли эмпирически по достижению постоянной и воспроизводимой величины аналитического сигнала. Удовлетворительные результаты были получены при

Таблица 1. Результаты определения йодид-ионов в водных растворах (n=5, P=0,95)

| [illegible] мкг/дм³ | [illegible] мкг/дм³ | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | Относительная погрешность, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 20,8±1,2 | 1,40 | 1,18 | 0,59 | 0,054 | 16,8 |
| 50 | 49,4±3,4 | 11,51 | 3,39 | 1,70 | 0,068 | 1,2 |
| 70 | 74,7±1,8 | 2,29 | 1,51 | 0,87 | 0,020 | 6,7 |
| 100 | 101,6±8,1 | 63,87 | 7,99 | 3,99 | 0,078 | 1,6 |
| 150 | 147,3±6,4 | 40,38 | 6,35 | 3,18 | 0,043 | 1,8 |
| 200 | 198,4±5,2 | 118,77 | 10,89 | 5,45 | 0,058 | 0,8 |

– относительное стандартное отклонение; n – число параллельных измерений; P – доверительная вероятность

Таблица 2. Результаты определения йодид-ионов (n=5, P=0,95)

| Среда | Концентрация йодид-ионов, мкг/дм³ | | Стандартное отклонение, $S_r$ | Погрешность, %отн. |
|---|---|---|---|---|
| | Введено | Найдено | | |
| Стандартный раствор | 25,0<br>50,0<br>100,0 | 21,8<br>54,8<br>101,6 | 0,054<br>0,110<br>0,078 | 5,5<br>9,6<br>7,9 |
| С добавкой биологически активных веществ и этанола | 25,0<br>50,0<br>100,0 | 26,4<br>56,2<br>116,5 | 0,061<br>0,127<br>0,169 | 5,6<br>12,4<br>16,5 |

использовании 30 % раствора этанола. Проверку правильности определения йодид-ионов после введения $C_2H_5OH$ проводили методом “введено-найдено”.

Для оценки содержания йодид-ионов нами предлагается использовать метод двойных стандартных добавок, достоинством которого является то, что все измерения проводятся в присутствии всех компонентов пробы. Кроме того, он позволяет находить суммарную концентрацию йодид-ионов. В табл. 1 представлены результаты определения йодид-ионов в водных растворах с помощью данного метода.

Как видно из табл. 1, максимальная погрешность единичного измерения в водных растворах не превышает 17 %.

Результаты проверки правильности определения содержания йодид-ионов в присутствии биологически активных веществ представлены в табл. 2.

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что в присутствии органических веществ погрешность измерения увеличивается, но в среднем не превышает 17 %.

Результаты проведенных исследований легли в основу разработки методики потенциометрического метода определения йодид-ионов в биологических жидкостях с использованием ИСЭ.

Предлагаемый метод прост в выполнении и по точности не уступает существующим методам определения йодид-ионов [3]. В отличие от кинетического и инверсионно-вольтамперометрического методов, где продолжительность анализа составляет от 2…3 до 3…4 ч с учетом пробоподготовки, он достаточно экспрессен (20…30 мин).

## Выводы

Исследовано влияние мочевины, белка, молочной и мочевой кислот на результат определения йодид-ионов потенциометрическим методом. Мешающее влияние биологически активных веществ предложено устранять добавкой к анализируемой пробе 30 % раствора этанола. Для оценки содержания использован метод двойных стандартных добавок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Б.А., Примакова Л.Н., Рахманько Е.М. Ионометрическое определение йодид-ионов в моче // Журн. аналит. химии. –1996. – Т. 51. – № 10. – С. 1110–1112.
2. Камман К. Работа с ионселективными электродами. – М.: Мир, 1980. – 283 с.
3. Уильямс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
4. Екельчик И.В. Потенциометрическое определение форм окисления элементов с использованием метода добавок: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Томск, 2003. – 20 с.
5. Тодоров Й. Клинические лабораторные исследования в педиатрии. – Собрия: Медицина и физкультура, 1963. – 112 с.
6. Казарян Н.А., Быкова Л.Н., Чернова Н.С. Определение йодид-ионов в спиртовых средах с помощью йодид-селективных электродов // Журн. аналит. химии. – 1976. – Т. 31. – № 1. – С. 334–337.